

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-121616

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)6月2日

B 01 D 53/22
C 01 B 3/56

F-8314-4D
6526-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 水素ガス分離膜

⑮ 特 願 昭60-261989

⑯ 出 願 昭60(1985)11月21日

⑰ 発 明 者 安 部 文 夫 名古屋市瑞穂区竹田町2丁目15番地

⑱ 出 願 人 日本碍子株式会社 名古屋市瑞穂区須田町2番56号

⑲ 代 理 人 弁理士 長谷 照一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

水素ガス分離膜

2. 特許請求の範囲

(1) 連続した細孔を有し無機質材料からなる多孔質支持体の少なくとも一方の面に、同支持体の細孔の平均細孔径より小さな平均細孔径の連続した細孔を有し無機質材料からなる一層または複数層の多孔質薄膜を備え、少なくとも最外層の薄膜における細孔の平均細孔径が1000Å以下であり、かつ同薄膜はPdを含有していることを特徴とする水素ガス分離膜。

(2) 少なくとも最外層の薄膜におけるPdの含有量がPd原子換算にて0.1mol%以上である特許請求の範囲第1項に記載の水素ガス分離膜。

(3) 少なくとも最外層の薄膜の膜厚が500μ以下である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の水素ガス分離膜。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、混合ガス中の水素ガスを分離するための水素ガス分離膜に関する。

(従来技術)

混合ガスから特定ガスをガス拡散法によって分離する一手段として、ガス分子の平均自由行程より小さな孔径例えば数10Å～数100Åの細孔を持つ多孔質のガス分離膜を使用するクヌーセン拡散による分離法が知られている。例えば、かかる分離法は、比較的分子量比の大きい水素(H₂)—窒素(N₂)、水素(H₂)—一酸化炭素(CO)等の混合ガス中のH₂ガス分離に有効であり、一般にはガス分離膜として有機高分子膜が採用されている。しかしながら、かかる有機高分子膜は耐熱性、耐薬品性等耐久性に劣るという欠陥があるため、セラミック多孔体等無機質材料からなる多孔質のガス分離膜の使用が試みられており、また特開昭59-59223号公報にはかかる無機質材料からなる多孔質のガス分離膜が提案されかつ従来例として示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

ところで、上記したクヌーセン拡散による分離法において、混合ガスの透過係数の比は理論的には各ガスにおける分子重量の逆数の平方根に等しいため、同分離法が有効とされる H_2-N_2 系混合ガスにおける理論的透過係数の比が 3.7 となるが、同比は実際にはかなり小さくて H_2 ガスの高濃度分離を期待し得ない。

本発明は、Pd の H_2 に対する吸収性および透過性に着目し、Pd のこれらの特性を多孔質の無機質材料に有効に利用することにより、 H_2 ガスの高濃度分離を可能にすることを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明はかかる目的を達成すべく、水素ガス分離膜（以下 H_2 ガス分離膜という）を、連続した細孔を有し無機質材料からなる多孔質支持体の少なくとも一方の面に、同支持体の細孔の平均細孔径より小さな平均細孔径の連続した細孔を有し無機質材料からなる一層または複数層の多孔質薄膜を備えた構成とするとともに、少なくとも最外層の薄膜における細孔の平均細孔径が 1000\AA 以下であ

り、かつ同薄膜は Pd を含有していることを特徴とするものである。

本発明において、多孔質支持体はアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ムライト、コージライト、ジルコニア、カーボン等の無機質材料からなるもので、セラミック多孔体の形成条件と同様の条件にて成形し、その後焼成または熱処理して得られる。また、かかる多孔質支持体は多数の連続した細孔を有するもので、同細孔の平均細孔径はガス拡散の妨害とならない 0.5μ 以上が好ましく、かつ後述する多孔質薄膜の形成時に同薄膜内でのクラック、ピンホール等の発生防止、膜厚の均一性等の観点から 30μ 以下が好ましい。より好ましくは $0.5\mu \sim 5\mu$ である。なお、多孔質支持体の厚みは任意でよいが、支持体としての強度および加工性等から 1mm 程度の厚みのものが好ましい。

また、本発明において、多孔質薄膜はアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ジルコニア、ゼオライト、多孔質ガラス、カーボン等の無機質材料か

- 3 -

らなるもので、ゾルーゲル法によるゲル膜の付着、微粉末の高圧圧着、多孔質ガラスの付着等の手段にて多孔質支持体の少なくとも一方の面に形成される。かかる多孔質薄膜には含浸法、吸着法、イオン交換法等の方法により Pd が所定量浸漬担持されるが、Pd を多孔質薄膜にのみスキン構造にて担持させるにはイオン交換法が最も好ましい。また、これとは異なり、同薄膜自体を Pd または Pd 合金で形成してもよい。この場合には、気相化学反応法（CVD）、真空蒸着法（PVD）等の気相法を採用することが好ましい。本発明においては、かかる多孔質薄膜が実質的に H_2 ガス分離に寄与するものであるため、同薄膜における多数の連続細孔の平均細孔径は重要な要因となる。一般に、クヌーセン拡散による分離においては平均細孔径が数 10\AA ～ 数 100\AA であるが、本発明においては同薄膜中の Pd との相乗効果等から 1000\AA まで十分である。なお、高温、高圧下で H_2 ガス分離を行う場合には、平均細孔径は 200\AA 以下であることが好ましい。また、同薄膜の膜厚については、多孔質

支持体の面上での均一な膜厚の形成、膜内でのクラック、ピンホール等の発生防止の観点から 10\AA 以上であることが好ましく、かつガス拡散抵抗の観点から 100μ 以下であることが好ましいが、本発明においては Pd によるガス分離能等から 500μ まで十分である。

さらにまた、本発明において、多孔質薄膜中の Pd は同薄膜の細孔による H_2 ガス分離効果に対して相乗効果を奏するもので、同薄膜中 Pd 原子換算にて $0.1\text{mol}\%$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $1\text{mol}\%$ 以上である。

なお、本発明においては、多孔質薄膜は 1 層に限らず 2 層以上の複数層であってもよい。この場合、少なくとも最外層の薄膜が Pd を含有し、かつその平均細孔径が 1000\AA 以下であることが必要である。中間層に位置している多孔質薄膜は最外層の薄膜と同様 Pd を含有しかつその平均細孔径が 1000\AA 以下であってもよく、また Pd を含有せず平均細孔径が最外層の薄膜と多孔質支持体との平均細孔径の範囲にあってもよい。

- 6 -

- 5 -

〔発明の作用・効果〕

このように構成したガス分離膜においては、多孔質支持体の少なくとも一方の面に設けた多孔質薄膜がクローセン拡散による H_2 ガス分離能を有するが、本発明においては特に、分離能を発揮する各細孔の内壁にPdが分散されまたは同内壁がPd膜となっていて、このPdが H_2 を選択的に吸着しかつ透過するため、各細孔による H_2 ガス分離効果に対して相乗的效果を奏する。従って、本発明によれば H_2 ガスの透過量に支障をきたすことなく H_2 ガスの高濃度分離が可能である。

なお、本発明のガス分離膜においては、Pdを含有する多孔質薄膜を多孔質支持体にて支持しているため、高い強度を有するとともに加工性に富み、モジュール化が容易でかつ高価なPdの使用量が少なくてすむという利点がある。

〔実施例および比較例〕

ガス分離膜の作製

(1) 多孔質支持体の作製

平均粒径 5μ の $\alpha-Al_2O_3$ 粉末をバインダであ

- 7 -

②アルミニウムイソプロポキシドを加水分解して得たペーマイトゲルを $800^\circ C$ で仮焼して $\gamma-Al_2O_3$ 粉末を得、これに水と溶解剤であるHClを添加して湿式粉碎し担持用スラリーとした。このスラリーを多孔質支持体A2の一側面に担持させて乾燥後、 $500^\circ C$ で約3時間焼成した。これにより、同支持体A2の一側面に平均細孔径 1000\AA で厚さ 10μ の多孔質薄膜B6を形成した。

⑤平均粒径 1μ の $\alpha-Al_2O_3$ 粉末を湿式粉碎して担持用スラリーを得、これを多孔質支持体A2の一側面に担持させて乾燥後 $500^\circ C$ で約3時間焼成した。これにより、同支持体A2の一側面に平均細孔径 3000\AA で厚さ 10μ の多孔質薄膜B7を形成した。

(3) Pdの添加

①多孔質薄膜B1～B4を外表面に備えた多孔質支持体A1をPdのアンミン錯体 $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ の 0.2 mol/l 水溶液中に浸漬し、浸漬後これを蒸留水で1回水洗して乾燥した。この操作を繰

- 9 -

る添粉糊等とともに混練してパイプ状に押出し成形または平板状にプレス成形した後 $1600^\circ C$ で約10時間焼成し、平均細孔径 2μ で厚さ 1 mm のパイプ状多孔質支持体A1または平板状多孔質支持体A2を作製した。なお、細孔径の測定には公知の水銀圧入法を採用した。以下、細孔径の測定は同法による。

(2) 多孔質薄膜の形成

①アルミニウムイソプロポキシドを加水分解して得たペーマイトゲルを多孔質支持体A1の外表面にデッピングにより被覆して担持させ、乾燥後 $400^\circ C$ で約3時間焼成した。ペーマイトゲルの被覆担持および焼成を繰返し行ってその膜厚の調整を行い、多孔質支持体A1の外表面に平均細孔径 200\AA で厚さ 1μ , 10μ , 100μ および 500μ の多孔質薄膜B1～B4を形成した。また、上記ペーマイトゲルをかかると同様の方法にて多孔質支持体A2の一側面に担持させて焼成し、同支持体A2の一側面に平均細孔径 200\AA で厚さ 10μ の多孔質薄膜B5を形成した。

- 8 -

返し行ってPdの含有量を調整した後 $500^\circ C$ で約3時間焼成し、次いで H_2 雰囲気下 $400^\circ C$ で還元処理した。これにより、同支持体A1の外表面の多孔質薄膜B1～B4中にPdを $1.0\text{ mol}\%$ 含有する4種類 of ガス分離膜C1, C2, C3, C4を作製した。同様にして、多孔質薄膜B2中にPdを $0.1\text{ mol}\%$ および $10.0\text{ mol}\%$ 含有する2種類 of ガス分離膜C5, C6を作製した。なお、Pd含有量の測定は蛍光X線分析法による。

②多孔質薄膜B5, B6を一側面に備えた多孔質支持体A2を上記と同様の方法にて処理し、これら薄膜B5, B6中にPdを $1.0\text{ mol}\%$ 含有する2種類 of ガス分離膜C7, C8を作製した。

(4) Pd多孔質薄膜の形成

①塩化パラジウム(II)を気相化学反応法(CVD法)にのっとり、 H_2 気流中 $500^\circ C$ で加熱分解して気相中のPdを常温に保持した多孔質支持体A2の一側面、または多孔質薄膜B5を備えた多孔質支持体A2における同薄膜B5の一側面に約1時間積層し、平均細孔径 100\AA で厚さ 10

- 10 -

μ の Pd 薄膜を備えた 2 種類のガス分離膜 C 9, C 10 を作製した。

② Pd-Ag 系合金線 (Pd:40mol%) を真空蒸発法 (PVD 法) にのっとり、タングステンヒータにより 1550℃ に加熱して 10^{-4} Torr の真空中で多孔質支持体 A 2 の一側面、または多孔質薄膜 B 5 を備えた多孔質支持体 A 2 における同薄膜 B 5 の一側面に Pd を積層し、平均細孔径 50 Å で厚さ 5 μ の Pd 薄膜を備えた 2 種類のガス分離膜 C 11, C 12 を作製した。

本実施例においては、ガス分離膜として以上 12 種類の分離膜 C 1 ~ C 12 を採用するとともに、比較例として本発明の技術的範囲から外れる下記 4 種類の分離膜 C 13 ~ C 16 を採用した。これらのガス分離膜をまとめると第 1 表の通りとなる。

C 13 : 多孔質支持体 A 2 のみからなるガス分離膜

C 14 : 多孔質支持体 A 1 の外表面に多孔質薄膜 B 2 を備えてなるガス分離膜

C 15 : 多孔質支持体 A 2 の一側面に多孔質薄

膜 B 6 を備えたガス分離膜

C 16 : 多孔質支持体 A 2 の一側面に多孔質薄膜 B 7 を備えたガス分離膜

H ガス分離試験

通常の流通式ガス分離装置に各分離膜 C 1 ~ C 16 を採用し、 H_2 50vol % と N_2 50vol % の混合ガスを試験に供した。試験条件は常温で供給側圧力 5 kg/cm², 流出側圧力 1 kg/cm² である。試験結果を下記式で示される分離係数 α , 透過係数 η に換算して第 2 表に示す。

$$\text{分離係数 } \alpha = \frac{H_{2out}(100 - H_{2in})}{H_{2in}(100 - H_{2out})}$$

但し、 H_{2in} は装置の入口側の H_2 の vol %,

H_{2out} は装置の出口側の H_2 の vol %

$$\text{透過係数 } \eta = \frac{(\text{ガス透過流量}) \times (\text{分離膜厚})}{(\text{膜面積}) \times (\text{圧力差}) \times (\text{時間})}$$

$$(\text{cm}^3/\text{sec cmHg})$$

但し、 η の算出においては各ガス分離膜

C 1 ~ C 16 ともに分離膜厚として

0.10cm を用いた。

- 1 1 -

- 1 2 -

第 1 表 (試験に供したガス分離膜)

ガス分離膜	支持体-薄膜	薄膜の平均細孔径 (Å)	薄膜の膜厚 (μ)	Pd 含有量 (mol%) #3
C 1	A 1 - B 1	200	1	1.0
C 2	A 1 - B 2	200	10	1.0
C 3	A 1 - B 3	200	100	1.0
C 4	A 1 - B 4	200	500	1.0
C 5	A 1 - B 2	200	10	0.1
C 6	A 1 - B 2	200	10	10.0
C 7	A 2 - B 5	200	10	1.0
C 8	A 2 - B 6	1000	10	1.0
C 9	A 2 - Pd	100	10	100.0
C 10 #1	A 2 - B 5 - Pd	100	10	100.0
C 11	A 2 - Pd	50	5	40.0
C 12 #2	A 2 - B 5 - Pd	50	5	40.0
C 13	A 2	—	—	—
C 14	A 1 - B 2	200	10	—
C 15	A 2 - B 6	1000	10	—
C 16	A 2 - B 7	3000	10	—

注 : #1, #2 ガス分離膜 C 10, C 12 における平均細孔径、膜厚および Pd 含有量は最外層の薄膜における値である。

#3 Pd 原子換算の mol %

- 1 3 -

第2表(試験結果)

	ガス分離膜	平均細孔径(A)	膜厚(μ)	Pd(mol%)	α	μ
実 施 例	C 1	200	1	1.0	3.9	3.2×10^{-4}
	C 2	200	10	1.0	4.0	1.6×10^{-4}
	C 3	200	100	1.0	4.2	1.6×10^{-4}
	C 4	200	500	1.0	4.5	1.2×10^{-4}
	C 5	200	10	0.1	2.5	1.7×10^{-4}
	C 6	200	10	10.0	4.4	1.5×10^{-4}
	C 7	200	10	1.0	4.0	1.5×10^{-4}
	C 8	1000	10	1.0	2.5	1.8×10^{-4}
	C 9	100	10	100.0	4.3	2.5×10^{-4}
	C 10	100	10	100.0	4.5	1.7×10^{-4}
	C 11	50	5	40.0	4.4	5.2×10^{-4}
	C 12	50	5	40.0	4.7	1.7×10^{-4}
比 較 例	C 13	—	—	—	1.0 #4	—
	C 14	200	10	—	2.0	1.5×10^{-4}
	C 15	1000	10	—	1.3	1.8×10^{-4}
	C 16	3000	10	—	1.0 #4	—

注: #4 H₂ガスの分離効果は全く認められない。

- 14 -

考察

以上の試験結果においては、分離係数 α および透過係数 η が共に大きいほどH₂ガス分離能が高いが、これら係数のうち透過係数 η については試験に供した全てのガス分離膜とも実用上支障がない程度のものである。一方、分離係数 α についてはその良否の判定基準を2.0として、 $\alpha > 2.0$ のものを良とした。これにより、上記試験結果から次のとき結論が得られる。

(1) 実施例における全てのガス分離膜C1～C12は良好なH₂ガス分離能を備えているのに対し、比較例における全てのガス分離膜C13～C16は十分なH₂ガス分離能を備えていない。これら両例間のH₂ガス分離能には、薄膜中のPdの有無および同薄膜の平均細孔径の大小が大きく影響していることが明らかである。

(2) H₂ガス分離能に対するPdの及ぼす影響は大きい、Pdの含有量に関してはガス分離膜C5、C2、C6、C9～C12、C14等から明らかなようにPdの含有量が1.0mol%まではH₂ガス分離能が著し

く増大し、この値を越えると微増する傾向にある。

(3) 薄膜の膜厚に関しては、ガス分離膜C1～C4等から明らかなように透過係数に及ぼす影響が大きい、薄膜の平均細孔径が所定以上でありかつPdの含有量が所定以上であれば、膜厚が500 μ 程度までは良好なH₂ガス分離能を備えている。

(4) 薄膜の平均細孔径に関しては、クヌーセン拡散による分離が生じる孔径であることが必要であって、ガス分離膜C7、C8、C15、C16等から明らかなように孔径が大きくなるほど分離係数 α が小さくなるが、所定量のPdを含有する限り平均細孔径1000Å程度までは良好なH₂ガス分離能を備えている。

出願人 日本碍子株式会社

代理人 弁理士 長谷昭一

(外1名)

- 15 -

- 16 -